



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 76137

C (45) Patentti myönnetty
Patent maldelnt 00.09.1988

(51) Kv.lk.⁴/Int.Cl.⁴ D 21 C 11/04

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	823255
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	22.09.82
(23) Alkupäivä - Giltighetsdag	22.09.82
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	26.03.83
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.05.88
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32) (33) (31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	25.09.81
Tanska-Danmark(DK) 4242/81 Toteennäytetty-Styrkt	

(71) Kemotron A/S, Christian X Alle 89, Lyngby, Tanska-Danmark(DK)

(72) Per Mentz Bertelsen, Allerød, Tanska-Danmark(DK)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä valkolipeän ominaisuuksien säätämiseksi -
Förfarande för styrning av egenskaperna hos vitlut

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää valkolipeän ominaisuuksien säätämiseksi. Sulfaattiprosessin kaustisointiosassa mitataan viherlipeän ja valkolipeän johtokyky ja viherlipeän ominaispaino mitataan TTA-arvon (titrattava kokonaisalkali) määrittystä varten. Mittausarvo rekisteröidään suoraan tietojenkäsittelylaitteeseen, joka laskee kalkinsammuttimeen syötettävän poltetun kalkin tai viherlipeän ja/tai viherlipeän TTA-arvon tarvittavan muutoksen valkolipeän ominaisuuksien säätöä ajatellen.

Suoritettujen mittauksen avulla saadaan perusta valkolipeän ominaisuuksien tai koostumuksen säätöä varten, jolloin sulfaattiprosessiin kuuluvaa kaustisointiprosessia voidaan yksinkertaistaa ja tehostaa. Riittämättömään säätöön liittyvät epäkohdat, kuten ylikalkitus ja siitä johtuva valkolipeän huonompi suodattavuus sekä valkolipeän suurentunut kalsiumpitoisuus, johtavat suodattimien, putkien, pumppujen ja keittimien ym. kalkkiutumiseen. Valkolipeän ominaisuuksien tai koostumuksen tehokas säätö helpottaa sulfaattiprosessissa käytettävän keittolipeän valmistusta, jolloin prosessin toteutukseen tarvittavat raaka-aineet tulevat tehokkaammin käytetyiksi.

(57) Sammandrag

Denna uppfinning avser ett förfarande för reglering av vitlutens egenskaper. I kausticeringsdelen av sulfatprocessen mätes vitlutens och grönlutens ledningsförmåga och grönlutens specifika vikt för bestämning av TTA-värdet (total alkali som skall titreras). Mätningensvärde registreras rakt i en databehandlingsanläggning, som räknar förändringen som behövs vid matning av bränd kalk till kalksläckaren eller vid grönluten och/eller vid grönlutens TTA-värde med hänsyn till reglering av vitlutens egenskaper.

Med hjälp av de utförda mätningarna erhålles grunden för reglering av vitlutens egenskaper eller sammansättning, varvid kausticeringsprocessen som hör till sulfatprocessen kan förenklas och effektiviseras. Nackdelar vilka är anknytna till en otillräcklig reglering, liksom överkalkning och den härpå beroende sämre filtreringsförmågan och den ökade kalسيومhalten i vitluten leder till förkalkningen av filter, rör, pumpar och kokare osv. Den effektiva regleringen av vitlutens egenskaper eller sammansättning lättar framställningen av kokluten som används vid sulfatprocessen, varvid de för processens genomföring nödvändiga råmaterialen skall användas effektivare.

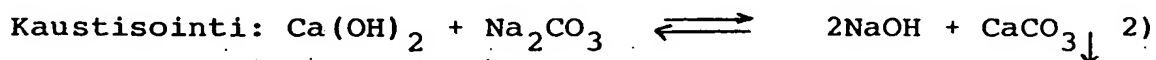
Menetelmä valkolipeän ominaisuuksien säätämiseksi

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä valkolipeän ominaisuuksien säätämiseksi, jota valkolipeää käytetään valmistettaessa sulfaattiprosessissa käytettävää keittolipeää, jossa menetelmässä lipeän sähköjohtokyky mitataan kaustisoinnin tapahduttua.

Ns. kraftprosessissa tai sulfaattiprosessissa valmistetaan paperimassaa keittämällä puuhaketta voimakkaan alkalisella lipeällä, joka sisältää pääasiassa NaOH:a ja Na₂S:a. Keiton aikana lipeän alussa suhteellisen suuri NaOH-pitoisuus tulee käytetyksi, kun taas sen Na₂S-pitoisuus jää suurin piirtein ennalleen.

Käytettyä lipeää, joka jäännöskemikaalien lisäksi muun muassa sisältää liuenneen ligniinin, kutsutaan mustalipeäksi. Mustalipeä haihdutetaan, minkä jälkeen se poltetaan höyrykattilassa, jolloin sen energiasisältö käytetään hyväksi. Kattilan pohjaan kertyvät palamistuotteet sulatteena, joka pääasiassa koostuu Na₂S:sta ja Na₂CO₃:sta.

Sulate johdetaan vettä (heikkolipeää) sisältävään säiliöön, jossa se liukenee. Tällöin muodostunutta lipeää nimitetään viherlipeäksi. Viherlipeä sisältää aina pienen määrän NaOH:a, joka muuten voi vaihdella jonkin verran. Viherlipeälle on ominaista, että se sisältää paljon Na₂CO₃:a ja vähän NaOH:a. Keittolipeän talteenottamiseksi viherlipeään lisätään poltettua kalkkia kalkinsammuttimessa, jossa tapahtuvat seuraavat reaktiot:



Reaktiot, jotka tapahtuvat rinnakkain ja tasapainotilaa vastaan, ovat enemmän tai vähemmän oikealle siirtyneitä. Kaus-

tisoinnissa muodostunutta lipeää kutsutaan valkolipeäksi.

Viherlipeän Na_2S -pitoisuus ei osallistu prosessiin, mutta se löytyy jälleen valkolipeässä. Jos ei oteta huomioon reaktiossa 1) käytettyä vesimäärää (n. 2 %), on valkolipeän Na_2S -pitoisuus yhtä suuri kuin viherlipeän Na_2S -pitoisuus. Jotta ajallisesti mahdollistettaisiin se, että prosessit voivat tapahtua loppuun asti, lipeä johdetaan kalkinsammuttimesta sekoittaen ensimmäiseen useista kaustisointisäiliöistä. Ensimmäisen kaustisointisäiliön eli kaustisaattorin sisältö johdetaan seuraavaan ja niin edelleen, jolloin saadaan aikaan ylivirtaus sen ansiosta, että kaustisaattorit on sijoitettu asteittain alemmalle korkeudelle. Kaustisaattorien lukumäärä voi vaihdella.

Reaktion päätyttyä erotetaan kaustisoitu lipeä (valkolipeä) kalkkilietteestä. Valkolipeää käytetään tämän jälkeen, mahdollisesti lisäselkeytyksen jälkeen, uuden keittolipeän valmistukseen. Valkolipeä ja niin ollen keittolipeä sisältävät aina hieman reagoimatonta Na_2CO_3 :a. Valkolipeälle on ominaista, että sen NaOH -pitoisuus on suuri ja Na_2CO_3 -pitoisuus on pieni. Kalkkilietteestä pestään pois lipeäjäännökset, siitä poistetaan vesi ja se poltetaan kiertouunissa, jolloin kaustisoinnissa tarvittava kalsiumoksidi (poltettu kalkki) otetaan talteen. Pesuvettä kutsutaan ohutlipeäksi ja sitä käytetään mustalipeästä muodostuneen sulatteen liuotussäiliössä, jolloin ohutlipeän sisältämät lipeäjäännökset käytetään uudelleen.

Kuten havaitaan, kemikaaleja kierrätetään kahdessa kierroksessa - toisessa natriumia varten (keittoprosessi - haihdutus - poltto - liuotus - kaustisointi) ja toisessa kalsiumia varten (sammutus ja kaustisointi - erotus valkolipeästä - pesu - veden poisto - poltto). Kemikaalien väistämätön häviö korvataan natriumin osalta lisäämällä Na_2SO_4 :a haihdutettuun mustalipeään. Palamisessa suurin osa pelkistyy Na_2S :ksi. Tästä johtuu nimi sulfaattiprosessi. Pienempi määrä NaOH :a voidaan lisäksi lisätä valkolipeään. Kalsiumin

osalta voidaan poltettua kalkkia CaO lisätä kiertouunin poistokohdassa tai kalkkia CaCO_3 voidaan lisätä kierto-uunin sisään tulossa.

Valkoliipeää ja viherlipeää voidaan karakterisoida joillakin suureilla, joiden määrityksiä suosittavat käytettäväksi Skandinavian puu- ja paperimassan keskuslaboratoriot ja jotka on mainittu esim. SCAN-N 2:63:ssa, jolloin eri kemiallisten aineiden määrät on käsitettävä kyseisen yhdisteen pitoisuutena, laskettuna grammoina NaOH /litra:

Aktiivialkali AA = $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$

Tehollinen alkali EA = $\text{NaOH} + 0,5 \text{ Na}_2\text{S}$

Kokonaisalkali = kaikki alkalisuolat.

Titrattava kokonaisalkali TTA = $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Kaustisointiaste (valkoliipeässä) $C = \frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3} \times 100 \%$

Sulfiditeetti (valkoliipeässä) $S = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}} \times 100 \%$

Pelkistysaste (viherlipeässä) $R = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}} \times 100 \%$

Sen lisäksi voidaan mainita:

Karbonaattireaktio: $\text{Na}_2\text{CO}_{3\text{Gr}} - \text{Na}_2\text{CO}_{3\text{Hv}}$ g/litra

Karbonaattireaktionaste: $\frac{\text{Na}_2\text{CO}_{3\text{Gr}} - \text{Na}_2\text{CO}_{3\text{Hv}}}{\text{Na}_2\text{CO}_{3\text{Gr}}} \times 100 \%$

Kaustisointiprosessin säätö voi alkaa kalsiumsyklissä, natriumsyklissä tai sekä kalsiumsyklissä että natriumsyklissä.

Natriumsyklin kohdalla ovat prosessin hankalat kohdat keskittyneet haihdutetun mustalipeän palamisen ja kaustisointiprosessin kohdalle. Kaustisoinnissa on erityisesti poltetun kalkin lisäys vaikeaa. Tämä johtuu osaksi suuresta aikaväleistä, joka esiintyy poltetun kalkin lisäysajankohdasta siihen asti, kunnes valmis lipeä on suodatettu (2-3 tuntia), osaksi siitä, että poltettu kalkki vaihtelee sekä reaktiivisuutensa (sammumisnopeuden) suhteen että aktiivikalkkisisältönsä suhteen. Vaikeus säätää poltetun kalkin lisäystä johtuu kuitenkin tavallisesti siitä, ettei tähän asti ole voitu jatkuvasti mitata tai määrittää prosessiin liittyviä parametreja vaadittua säätöä varten.

Tähän asti on kaustisointiprosessia useimmiten säädetty säätämällä käsin poltetun kalkin lisäystä valkolipeän laboratorioanalyysien perusteella välittömästi kalkin sammuttimen jälkeen ja mahdollisesti viherlipeän lisäyksen käsisäädön avulla, jolloin kaustisointiaste (valkolipeässä) on pyritty pitämään määrättyssä arvossa. Tällöin on epäkohtana, että analyysituloksia saadaan odottaa niin kauan, että kaustisointiprosessin vaatima uudelleensäätö yleensä on liian myöhäistä, ja että tähän tähtäävät yritykset helposti aiheuttavat esim. ylikalkituksen, josta on seurauksena huonompi suodattuvuus ja valkolipeän suurempi kalsiumpitoisuus, mikä johtaa suodattimien, putkien, pumppujen, kattiloiden jne. kalkkiutumiseen, vrt. K. Kinzner "Untersuchungen zur Kaustizierung von Grünlaugen", julkaisussa "Proceedings of the Symposium in Recovery of Pulping Chemicals", Helsinki 1968, s. 279. Pitämällä viherlipeän ominaispaine ja niin ollen TTA-arvo vakiona, voidaan kaustisointiprosessiin vaikuttaa positiivisesti kaustisointiasteen säilyttämiseksi, mutta sitä, että kalkin laatu voi vaihdella huomattavasti, ei voida hoitaa pitämällä viherlipeän ominaispaine vakiona.

Tähän tulee lisäksi se, että viherlipeän koostumus voi myös vaihdella huomattavasti riippumatta siitä, että ominaispaine ja niin ollen TTA-arvo pidetään vakiona. Viherlipeän NaOH-

pitoisuus voi esimerkiksi vaihdella sen mukaan, kuinka paljon vettä ohutlipeän lisäksi on lisättävä liuotussäiliöön haihdutetun mustalipeän palaessa muodostuneen sulatemassan liuottamiseksi.

On tunnettua säätää kaustisointiprosessia automaattisen titrauslaitteen avulla viherlipeän ja valkolipeän Na_2CO_3 -pitoisuuden määrittämiseksi, jolloin samanaikaisesti suoritetaan lämpötilan mittauksia, nimittäin viherlipeän lämpötilan mittaus välittömästi ennen kalkinsammutinta ja kalkinsammuttimen sisällön lämpötilan mittaus. Sammutusta myötäilee lämmön kehitys, kun taas kaustisointi (prosessi 2) ei aiheuta merkittävää lämpösävytystä. Lämpötilan noususta, joka on $10\text{--}15^\circ\text{C}$, voidaan laskea, miten paljon kalsiumhydroksidia on suotavaa käyttää kaustisointiin. Tämän laskelman perusteella voidaan poltetun kalkin lisäystä säätää, jolloin säädetään vakiokaustisointiasteen mukaan. Automaattinen titrauslaite on kuitenkin kallis, ja siinä on käytettävä analyysireagensseja, se on puhdistettava ja sen toimintaa on yleensä valvottava. Analyysin suorittaminen sillä vie aikaa. Saadut mittaukset ovat sen tähden ajallisesti viivästyneitä sen ajankohdan suhteen, jossa tarvittavat säätösignaalit tulisi antaa, eikä mittauksia ja näiden rekisteröintiä sen tähden voida pitää suoraan tapahtuvina. Mitattu lämpötilan nousu on suhteellisen vaatimaton, ja jotta kaustisointiin suositeltavalle kalsiumhydroksidimäärälle saataisiin tarkka luku, on lämpötilat sen tähden kukin erikseen mitattava hyvin tarkasti.

Toisessa tunnetussa mittausmenetelmässä käytetään kalkinsammuttimen jälkeen mitattua valkolipeän johtokykyä kaustisointiasteen mittana, ja tätä mittausta pidetään lisätyn poltetun kalkkimäärän säädön perustana. Liuoksen sähkönjohtokyky riippuu kuitenkin kaikista kyseisessä elektrolyyttiliuoksessa olevista elektrolyyteistä, niiden pitoisuudesta ja lämpötilasta, jolloin käytännössä johtokyvyn mittaus on aina lämpötilakompensoitava toiseen vertailulämpötilaan. Valkolipeän johtokyky ei ole riippuvainen yksistään lipeän koos-

tumuksesta NaOH:n ja Na_2CO_3 :n suhteen (kaustisointiaste), vaan myös Na_2S -pitoisuudesta, ja erityisesti väkevyys on tärkeä. Pelkästään valkolipeän johtokyvyn mittaus ei sentähden mitenkään hyvin määritä parametriä, johon kaustisointiprosessin säätö voidaan perustaa.

Kuten tiedetään, NaOH:n vesiliuoksella on paljon suurempi johtokyky kuin Na_2CO_3 :n vesiliuoksella väkevyyden ollessa sama. Na_2S :n vesiliuoksella, jolla on vastaava väkevyys, on johtokyky, joka on NaOH- ja Na_2CO_3 -liuosten johtokykyjen välissä.

Nyt on edelleen osoittautunut, että NaOH:a, Na_2 :a ja Na_2CO_3 :a sisältävien elektrolyyttiseosten vesiliuosten joukossa, joissa ainemäärien summa on sama, esimerkiksi laskettuna grammoina NaOH litraa kohti tai grammoina Na_2O litraa kohti, eniten NaOH:a sisältävällä liuoksella on suurin johtokyky edellyttäen, että Na_2S -pitoisuus on vakio.

Viherlipeän ja siitä kaustisoinnissa johdetun valkolipeän kohdalla pätee, että elektrolyyttimäärien summa, laskettuna grammoina NaOH litraa kohti, on sama viherlipeässä ja valkolipeässä, koska kaustisointiprosessi ei vaikuta Na_2S -pitoisuuteen. Koska valkolipeä sisältää enemmän NaOH:a kuin viherlipeä, josta se on johdettu, sillä on myös suurempi johtokyky kuin viherlipeällä. Tämä tieto on keksinnön perustana.

Keksinnön mukainen menetelmä on tunnettu siitä, että valkolipeän sähkönjohtokyvyn lisäksi mitataan viherlipeän sähkönjohtokyky, ennenkuin kaustisointi on tapahtunut.

On siis osoittautunut, että mittaamalla viherlipeän johtokyky sekä ennen kalkinsammutinta että sitä mukaa kuin se kulkee kalkinsammuttimen läpi voidaan saada yksiselitteinen kuva kaustisointiprosessista. Toinen johtokyvyn mittaus suoritetaan käytännössä joko itse kalkinsammuttimessa tai välittömästi tämän jälkeen, jolloin on huomattava, että kalkinsammuttimessa ylläpidetään tehokasta sekoitusta.

Valkoliipeän johtokyky välittömästi kalkinsammuttimen jälkeen on n. 1,5 kertaa suurempi kuin viherlipeän johtokyky. Tutkimukset ovat johtaneet siihen uuteen tietoon, että tämä nousun suuruus on verrannollinen Na_2CO_3 :n NaOH :ksi muuttumisen kulloiseenkin suuruuteen ja että nousun suuruus on riippumaton Na_2S -pitoisuudesta ja vain vähäisessä määrin riippuvainen viherlipeän kokonaiskemikaalipitoisuudesta (TTA). Na_2CO_3 :n muuttuminen NaOH :ksi prosessin pisteestä toiseen voidaan sen tähden mitata johtokyvyn erotusmittauksella kahden johtokykymittarin avulla, ja johtokyvyn suuren suhteellisen nousun takia karbonaatti-reaktion määrittämisestä tulee hyvin tarkka.

Yllättäen on osoittautunut mahdolliseksi laatia murtoluvun muodossa oleva kaavalauseke, jossa viherlipeän ja valkoliipeän johtokyvyt sisältyvät osoittajaan ja TTA-arvo sisältyy nimittäjän toisen asteen lausekkeeseen:

$$\frac{\kappa_{\text{Hv}} - \kappa_{\text{Gr}}}{f_1(\text{TTA})},$$

jossa $f_1(\text{TTA}) = 4,694 \cdot 10^{-5} \cdot \text{TTA}^2 - 2,652 \cdot 10^{-2} \cdot \text{TTA} +$

$$7,335 \left(\frac{\text{mS/cm}}{\text{g/l}} \right)$$

Esitettyyn lausekkeeseen sisältyy viherlipeän TTA, mutta koska tämän vaihtelut vaikuttavat suhteellisen vähän tarkkuuteen, on TTA-arvo, joka on saatu mittaamalla mielivaltaisen parametri, joka riittävän suuressa määrin korreloi TTA-arvoon, tyydyttävä.

On osoittautunut, että esimerkiksi ominaispaino täyttää mainitun ehdon, ja keksinnön mukaisen menetelmän eräs edullinen suoritustyyli on tunnettu siitä, että määrittää TTA-arvo (titrattava kokonaisalkali), edullisesti mittaamalla viherlipeän ominaispaino tai gammasäteilyn absorptio.

76137

Karbonaattireaktion kaava samoinkuin seuraavassa esitetyt kaavat pätevät yleisesti muihin kuin todellisuudessa esiintyvään lämpötilaan, mikäli mitatut johtokyvyt κ_{Gr} ja κ_{Hy} lämpötilakompensoidaan sopivaan vertailulämpötilaan $t^{\circ}C$. Edullinen vertailulämpötila on $90^{\circ}C$, ja kaavat pätevät siis käytettäessä tietyllä alueella $90^{\circ}C$:n ympärillä olevaa vertailulämpötilaa.

Keksinnön toisessa suoritusmuodossa määritetään viherlipeän ja valkolipeän kemiallisen analyysin avulla tuotantolaitokselle ominaiset suureet, edullisesti x ja y , jossa x on viherlipeän Na_2S - ja Na_2CO_3 -pitoisuuksien välinen suhde, jolloin molemmat pitoisuudet on laskettu grammoina $NaOH$ /litra, ja y on valkolipeän grammoina $NaOH$ /litra lasketun Na_2S -pitoisuuden ja TTA:n välinen suhde.

Yllä mainitun suhteen x ja y sijasta voidaan käyttää viherlipeän ja vastaavasti valkolipeän $NaOH$ -, Na_2S - ja Na_2CO_3 -pitoisuuden ja TTA:n välisiä mielivaltaisia suhteita riippuen siitä, mikä osoittautuu tarkoituksenmukaiseksi kyseisen laitoksen käyttömittausten kannalta.

Voidaan laatia lauseke, johon sisältyy viherlipeän johtokyky, jolloin tämän Na_2CO_3 -pitoisuus voidaan määrittää sijoittamalla lausekkeeseen numeroarvoja johtokyvyn mittauksesta ja ominaispainomittauksella määritettyjä TTA-arvoja.

$$Na_2CO_3, Gr = \frac{f_2(TTA) - \gamma_G}{f_1(TTA) + x \cdot f_3(TTA)}$$

jossa $f_2(TTA) = -1,158 \cdot 10^{-2} \cdot TTA^2 + 6,939 \cdot TTA + 192,6$ (mS/cm)

$f_3(TTA) = 5,307 \cdot 10^{-5} \cdot TTA^2 - 2,030 \cdot 10^{-2} \cdot TTA + 3,512$ ($\frac{mS/cm}{g/l}$)

Tutkimukset ovat osoittaneet, että viherlipeän Na_2S - ja Na_2CO_3 -pitoisuuksien välinen suhde voidaan riittävän hyvällä likiarvolla asettaa yhtä suureksi kuin vakioarvo x , joka on tunnusomainen kyseiselle kaustisointilaitokselle paikan päällä vallitsevissa käyttöolosuhteissa, niin että sen numeroarvot voidaan sijoittaa lausekkeeseen.

Samalla tavoin voidaan laatia lauseke, johon sisältyy valkolipeän johtokyky, jolloin tämän NaOH -pitoisuus voidaan määrittää lausekkeeseen sijoittamalla numeroarvoja johtokyvyn mittauksesta ja ominaispainomittauksessa saatuja TTA-arvoja:

$$\text{NaOH} = \frac{\gamma_{\text{HV}} - y \cdot f_4(\text{TTA}) - f_5(\text{TTA})}{f_1(\text{TTA})}$$

$$f_4(\text{TTA}) = 6,129 \cdot 10^{-6} \cdot \text{TTA}^3 - 6,226 \cdot 10^3 \cdot \text{TTA}^2 + 3,823 \cdot \text{TTA} \text{ (mS/cm)}$$

$$f_5(\text{TTA}) = 2,754 \cdot 10^{-5} \cdot \text{TTA}^3 - 1,618 \cdot 10^{-2} \cdot \text{TTA}^2 + 3,877 \cdot \text{TTA} \text{ (mS/cm)}$$

Tutkimukset ovat osoittaneet, että valkolipeän Na_2S -pitoisuuden ja TTA-arvon välinen suhde voidaan riittävän hyvällä likiarvolla asettaa yhtä suureksi kuin vakioarvo y , joka on tunnusmainen kyseiselle kaustisointilaitokselle paikan päällä vallitsevissa olosuhteissa, niin että sen numeroarvoja voidaan sijoittaa lausekkeeseen.

Mittausten perusteella voidaan laskea karbonaattireaktio, viherlipeän Na_2CO_3 -pitoisuus, valkolipeän NaOH -pitoisuus, karbonaattireaktion aste, valkolipeän kaustisointiaste, valkolipeän sulfiditeetti, valkolipeän sisältämä aktiivialkali ja/tai valkolipeän sisältämä tehollinen alkali, jolloin valkolipeän ominaisuuksia voidaan säätää näiden perusteella.

Sähkönjohtokykyjen mittaukseen on nykyään käytettävissä kaupallisesti saatavissa olevia teollisia johtokykymittareita

(esimerkiksi mittaukseen 4-elektrodiperiaatteen mukaan), jotka mittaavat tarkasti jopa väliaineissa, joissa mittakennon voidaan odottaa kalkkiutuvan voimakkaasti. Tällaiset johtokykymittarit ovat tukevia ja tarkasti mittaavia kojeita, jotka ovat tulleet käyttöön teollisuudessa eivätkä vaadi mitään erityistä sovitusta tai ylläpitoa, esimerkiksi reagenssien käyttöä, kuten on asianlaita esim. titrauslaitteen kohdalla. Tällaisilla johtokykymittareilla on hyvin lyhyet vastausajat ja ne antavat jatkuvan signaalin, jota voidaan edullisesti käyttää automaattiseen säätöön.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä mittaussignaaleja voidaan käyttää valkolipeän ominaisuuksien säätöön säätämällä kalkinsammuttimeen syötettävää poltetun kalkin määrää, säätämällä kalkinsammuttimeen johdettavaa viherlipeämäärää ja/ tai säätämällä viherlipeän TTA-arvoa, niin että valkolipeän ominaisuuksia säädetään ja samalla valkolipeämäärä voidaan muuttaa tarvetta vastaavasti.

Tähän käytetään tarkoituksenmukaisesti tietojenkäsittelylaitetta mittauservojen suorarekisteröintiin, kalkinsammuttimeen aikayksikköä kohti lisätyn poltetun kalkkimäärän vaaditun muutoksen ja/ tai kalkinsammuttimeen aikayksikköä kohti johdetun viherlipeämäärän tarvittavan muutoksen ja/ tai viherlipeän TTA-arvon tarvittavan muutoksen laskemiseen mainittujen lisäysmäärien tai TTA-arvon säätöä ajatellen.

Mikäli prosessi ei tapahdu tasapainotilassa (steady state), voidaan sen dynamiikka ottaa huomioon. TTA:n ja κ_{Gr} :n niiden arvojen, jotka tällöin on sijoitettava kaavoihin, on oltava ne arvot, jotka halutaan rekisteröidä prosessin siinä kohdassa, jossa κ_{Hv} mitataan, mikäli kaustisointia ei ole tapahtunut (ei CaO-lisäystä). Keksinnön eräessä tarkoituksenmukaisessa suoritusmuodossa otetaan viherlipeästä pieni osavirta, joka johdetaan kalkinsammuttimen kanssa samanlaiseen mittaussäiliöön sekoittaen, niin että kalkinsammuttimen ja mittaussäiliön tilavuussuhde on sama kuin vastaavien niihin lisättyjen viherlipeämäärien välinen suhde,

minkä lisäksi johtokyvyn mittaussäiliön kalkinsammuttinta vastaavassa kohdassa. Tällöin voidaan viherlipeän johtokykyä ja TTA-arvoa, jotka on mitattu näin sovitettussa mittaussäiliössä, välittömästi käyttää kaavoissa tavoiteltuina arvoina. Mikään ei kuitenkaan estä sitä, että mainitut arvot mitataan suoraan kalkinsammuttimeen johdetussa viherlipeässä ja että aikaviive ja "sekoitus" sen jälkeen simuloidaan laskenta-menetelmien avulla viherlipeän johtokyvyn ja TTA:n tavoiteltujen arvojen saavuttamiseksi. Tällainen aikaviiveen ja sekoituksen simulointi voi olla kaikkein edullisin, koska se voidaan helpoimmin sovittaa eri tehdaslaitosten erityisen toimintatavan mukaiseksi.

Yleensä karbonaattireaktion laskenta siis merkitsee prosessin mallin käyttöä, jossa aikaviive ja kalkinsammuttimeen tulevan viherlipeän sekoitus otetaan huomioon. Laskenta voidaan ilman muuta suorittaa tietokonejärjestelmän avulla, jota käytetään mittausten suoraan rekisteröintiin.

Koska kaustisointiprosessi ei tapahdu kokonaan loppuun asti kalkinsammuttimessa, koska vain 70-80 % reaktiosta tapahtuu kalkinsammuttimessa ja reaktion jäljellä oleva 20-30 % tapahtuu kaustisointisäiliöissä, voidaan kolmessa tai useammassa kohdissa mittaamalla saada vielä parempi kuva siitä, miten prosessi sujuu. Erityisesti voidaan valkolipeän johtokyvyn mittauksella, sen jälkeen kun kalkkiliete on erotettu pois, saada tietoa valmiin lipeän tilasta keittolipeän seuraavaa valmistusta ajatellen.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä johtokyvyn mittaussäiliön kaustisoinnin tapahtuttua suoritetaan sen tähden tarkoituksenmukaisesti itse kalkinsammuttimessa tai tämän poisto-osassa (lajitteluosassa) ja/tai yhdessä tai useammassa seuraavista kaustisaattoreista tai näiden poistojohdoissa ja/tai selkeytetyssä valkolipeässä.

Tällöin voidaan käytetty säätöjärjestelmä sovittaa ns.

adaptiivisen säädön käyttöön, jolloin valkolipeän johtokyvyn mittusta kaustisointilaitteen kahdessa kohdassa verrataan viherlipeän johtokyvyn ja TTA-arvojen mittaukseen. Käytettäessä dynaamisia malleja, jotka vastaavat valkolipeän johtokyvyn kahta mittauskohtaa, lasketaan kyseiset prosessiparametrit kahdessa mittauskohdassa, minkä jälkeen näitä valkolipeäparametrejä voidaan käyttää saamaan aikaan parempi päätöspерuste koneenhoitajalle käsisäädössä tai saamaan aikaan parempi päätöspерuste asetusarvojen muuttamiseksi PID-säädössä (proportional integral differential regulation) säätöjärjestelmän säätöparametrien ajantasaistamiseksi valmiin valkolipeän ominaisuuksien optimointia ajatellen.

Keksintöä selitetään seuraavassa lähemmin viitaten piirustukseen ja suoritusesimerkkeihin.

Piirustuksessa esitetään kaaviollisesti sulfaattiprosessissa käytetty kaustisointilaitos.

Viherlipeä 1, joka on muodostettu liuottamalla mustalipeän poltosta haihdutuksen jälkeen tuleva sulatemassa veteen ja ohutlipeään, johdetaan kalkinsammuttimeen 2, jossa tapahtuu sammutus ja kaustisointi poltettua kalkkia lisäämällä.

Muodostunut käyttökelvoton, lajitosassa saostuva pohjasakka johdetaan ulos kalkinsammuttimesta kuljetuskierukan avulla, kun taas kalkinsammuttimen sisältämä kalkkimaito viedään ylijooksun yli kaustisointisäiliöiden 3, 4, 5 läpi. Viimeisestä kaustisointisäiliöstä johdetaan valkolipeää yhdessä kalkkilietteen kanssa erotus- ja pesusuodattimeen 6, josta suodatettu valkolipeä johdetaan esittämättä jätettyyn varastosäiliöön. Pesty kalkkiliete johdetaan säiliöön 8 ja sieltä edelleen vedenpoistosuodattimeen 9, josta kalkki johdetaan kiertouuniin poltettavaksi, jolloin täydentävää kalkkia (ei poltettua) voidaan lisätä välittömästi kiertouunin edessä kohdassa 14. Poltettu kalkki, johon voidaan lisätä täydentävää poltettua kalkkia 13, johdetaan kalkkisiiloon 11, jonka alle on sijoitettu kalkin syöttömekanismi 12, jonka kautta poltettu kalkki johdetaan kalkinsammuttimeen 2.

76137

Seuraavassa esimerkissä mainitut prosessimuuttujat voidaan esimerkiksi haluta määrittää kaustisointilaitoksen kohdissa, pisteessä A ja pisteessä B, joita on merkitty numeroilla 15 ja vastaavasti 16. Tähän käytetään virtausmittaria 17, ominaispainomittaria (TTA-arvon mittausta), johtokykymittaria 19 (viherlipeä), johtokykymittaria 20 (valkolipeä välittömästi kalkinsammuttimen jälkeen) ja johtokykymittaria 21 (valmis valkolipeä).

Laskentayksikössä 22 lasketaan TTA:n ja viherlipeän johtokyvyn aikaviivearvot, ja vastaavat signaalit johdetaan laskentayksiköihin 23 ja 25, joihin johdetaan myös signaalit johtokykymittareista 20 ja vastaavasti 21. Laskentayksiköissä 23 ja 25 lasketaan vastaavat prosessimuuttujat pisteissä A ja vastaavasti B, ja tämän perusteella lähetetään säätösignaalit 24 ja 26 käytettäväksi aikayksikköä kohti lisätyn poltetun kalkkimäärän, aikayksikköä kohti johdetun viherlipeämäärän tai viherlipeän TTA-arvon haluttuun säätöön.

Esimerkki

Paperimassaa valmistavassa tehtaassa suoritettiin seuraavat mittaukset kaustisointilaitoksessa pitkähkön ajanjakson jälkeen tasapainotilassa, jossa voidaan suorittaa laboratorioanalyysien vertailu:

$$\kappa_{Gr}, 90^{\circ}\text{C} = 498,0 \text{ mS/cm.}$$

$$\kappa_{Hv}, 90^{\circ}\text{C} = 723,3 \text{ mS/cm.}$$

$$Vf_{90^{\circ}\text{C}} = 1,135 \text{ kg/l} \sim \text{TTA} = 142,2 \text{ g/l}$$

Prosessille ominaiset suureet x ja y löytyvät 9 viikon laboratorioanalyysien keskiarvosta:

$$x = \frac{\text{Na}_2\text{S}_{\text{Gr}}}{\text{Na}_2\text{CO}_3\text{Gr}} = 0,2772$$

$$y = \frac{\text{Na}_2\text{S}_{\text{Hv}}}{\text{TTA}} = 0,1677$$

Seuraavassa on kaikki ainepitoisuudet esitetty grammoina NaOH/litra. Ominaispainon (90°C) ja TTA:n välinen yhteys todettiin seuraavaksi:

$$\text{TTA} = V f_{90} \cdot 962,2 - 949,9 \text{ (g/l)}$$

$$R = 92 \%,$$

jossa ominaispaino 90°C:ssa ja luvut 962,2 ja 949,9 on saatu useiden ominaispainomittausten ja vastaavien kemiallisten analyysien avulla TTA-arvon määrittämiseksi lineaarisen regression perusteella, ja R on korrelaatiokerroin.

1) Karbonaattireaktio

$$\text{Karbonaattireaktio} = \frac{\kappa_{\text{Hv}} - \kappa_{\text{Gr}}}{f_1(\text{TTA})}$$

$$\text{jossa } f_1(\text{TTA}) = 4,694 \cdot 10^{-5} \cdot \text{TTA}^2 - 2,652 \cdot 10^{-2} \cdot \text{TTA} + 7,335 \left(\frac{\text{mS/cm}}{\text{g/l}} \right)$$

Numeroesimerkki:

$$\text{Karbonaattireaktio} = \frac{723,3 - 498,0}{4,513} = 49,9 \text{ g/l}$$

2) Na₂CO₃ viherlipeässä

$$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Gr} = \frac{f_2(\text{TTA}) - \gamma_G}{f_1(\text{TTA}) + x \cdot f_3(\text{TTA})}$$

jossa $f_2(\text{TTA}) = -1,158 \cdot 10^{-2} \cdot \text{TTA}^2 + 6,939 \cdot \text{TTA} +$

192,6 (mS/cm)

$f_3(\text{TTA}) = 5,307 \cdot 10^{-5} \cdot \text{TTA}^2 - 2,030 \cdot 10^{-2} \cdot \text{TTA} +$
 3,512 ($\frac{\text{mS/cm}}{\text{g/l}}$)

Numeroesimerkki:

$$\text{Na}_2\text{CO}_{3,\text{Gr}} = \frac{945,2 - 498,0}{4,513 + 0,2772 \cdot 1,6985} = 89,7 \text{ g/l}$$

3) NaOH valkolipeässä

$$\text{NaOH} = \frac{\gamma_{\text{HV}} - \gamma \cdot f_4(\text{TTA}) - f_5(\text{TTA})}{f_1(\text{TTA})}$$

$$f_4(\text{TTA}) = -6,129 \cdot 10^{-6} \cdot \text{TTA}^3 - 6,226 \cdot 10^{-3} \cdot \text{TTA}^2 + 3,823 \cdot \text{TTA} \text{ (mS/cm)}$$

$$f_5(\text{TTA}) = 2,754 \cdot 10^{-5} \cdot \text{TTA}^3 - 1,618 \cdot 10^{-2} \cdot \text{TTA}^2 + 3,877 \cdot \text{TTA} \text{ (mS/cm)}$$

Numeroesimerkki:

$$\text{NaOH} = \frac{723,3 - 0,1677 \cdot 400,1 - 303,3}{4,513} = 78,2 \text{ g/l}$$

4) Karbonaattireaktion aste

$$\frac{\text{Karbonaattireaktio}}{\text{Karbonaatti viherlipeässä}} \cdot 100 \% = \frac{49,9}{89,7} \cdot 100 \% = 55,7 \%$$

5) Valkolipeän kaustisointiaste

$$\text{C} \% = \frac{\text{NaOH}_{\text{HV}}}{\text{Na}_2\text{CO}_{3,\text{Gr}} - \text{karb.reaktio} + \text{NaOH}_{\text{HV}}}$$

$$\text{C} \% = \frac{78,2}{89,7 - 49,9 + 78,2} \cdot 100 \% = 66,3 \%$$

6) Valkoliipeän sulfiditeetti

$$S \% = \frac{Na_2S_{HV}}{NaOH_{HV} + Na_2S_{HV}} \cdot 100 \%$$

$$Na_2S_{HV} = TTA - NaOH_{HV} - Na_2CO_3_{HV}$$

$$\text{jolloin } Na_2CO_3_{HV} = Na_2CO_3_{Gr} - \text{karb.reaktio}$$

saadaan

$$S \% = \frac{TTA - NaOH_{HV} - Na_2CO_3_{Gr} + \text{karb.reaktio}}{TTA - Na_2CO_3_{Gr} + \text{karb.reaktio}}$$

Numeroesimerkki:

$$S \% = \frac{142,2 - 78,2 - 89,7 + 49,9}{142,2 - 89,7 + 49,9} \cdot 100 \% = 23,6 \%$$

=====

7) Aktiivialkali valkoliipeässä

$$AA = NaOH_{HV} + Na_2S_{HV}$$

$$= TTA - Na_2CO_3_{HV} = TTA + Na_2CO_3_{Gr} - \text{karb.reaktio}$$

Numeroesimerkki:

$$AA = 142,2 + 49,9 - 89,7 = 102,4 \text{ g/l}$$

=====

8) Tehollinen alkali valkoliipeässä

$$EA = NaOH_{HV} + 1/2 Na_2S_{HV}$$

$$= NaOH_{HV} + 1/2 (TTA - NaOH_{HV} - Na_2CO_3_{HV})$$

$$= 1/2 (NaOH_{HV} + TTA - Na_2CO_3_{Gr} + \text{karb.reaktio})$$

Numeroesimerkki:

$$EA = 1/2 (78,2 + 142,2 - 89,7 + 49,9) = 90,3 \text{ g/l}$$

=====

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä kaustisointiprosessin säätämiseksi sulfaattiprosessin kaustisointiosassa ja niin ollen sulfaattiprosessissa käytettävän keittoliipeän valmistuksessa käytettävän valkoliipeän koostumuksen säätämiseksi, jossa menetelmässä valkoliipeän sähkönjohtokyky mitataan kaustisoinnin tapahtu-
duttua, t u n n e t t u siitä, että lisäksi mitataan viherliipeän sähkönjohtokyky ennenkuin kaustisointi on tapahtunut, ja että johtokyvyn mittauksia käytetään laskemaan valkoliipeän koostumuksen karakteristiset numeroarvot, jotka määräävät kaustisointiprosessin säädön.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että määritetään TTA-arvo (titrattava kokonaisalkali), edullisesti mittaamalla viherliipeän ominaispaino tai gammasäteilyn absorptio.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että viherliipeän ja valkoliipeän kemiallisen analyysin avulla määritetään tuotantolaitokselle karakteristiset suureet, edullisesti x ja y , jolloin x on viherliipeän Na_2S - ja Na_2CO_3 -pitoisuuksien välinen suhde, jolloin molemmat pitoisuudet on laskettu grammoina NaOH/litra , ja y on valkoliipeän grammoina NaOH/litra lasketun Na_2S -pitoisuuden ja TTA:n välinen suhde.
4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mittausten perusteella lasketaan karbonaattireaktio, viherliipeän Na_2CO_3 -pitoisuus, valkoliipeän NaOH -pitoisuus, karbonaattireaktion aste, valkoliipeän kaustisointiaste, valkoliipeän sulfiditeetti, valkoliipeän sisältämä aktiivialkali ja/tai valkoliipeän sisältämä tehollinen alkali ja ohjataan valkoliipeän koostumusta näiden perusteella.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valkoliipeän koostumusta säädetään säätämällä kalkinsammuttimeen (2) johdetun poltetun kalkin määrää.

6. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valkolipeän koostumusta säädetään säätämällä kalkinsammuttimeen johdettua viherlipeämäärää.
7. Patenttivaatimuksen 4, 5 tai 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valkolipeän koostumusta säädetään säätämällä viherlipeän väkevyyttä (TTA-arvo).
8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että viherlipeästä otetaan pieni osavirta, joka johdetaan kalkinsammuttimen (2) kanssa samanlaiseen mittaussäiliöön sekoittaen, niin että kalkinsammuttimen ja mittaussäiliön tilavuussuhde on sama kuin niihin vastaavasti johdettujen viherlipeämäärien välinen suhde, minkä lisäksi suoritetaan johtokyvyn mittaus ja/ tai TTA-määrittäminen kalkinsammuttinta vastaavassa mittaussäiliön kohdassa.
9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tietojenkäsittelylaitetta käytetään mittausarvojen suoraan rekisteröintiin, kalkinsammuttimeen aikayksikköä kohti lisätyn poltetun kalkkimäärän tarvittavan muutoksen ja/ tai kalkinsammuttimeen aikayksikköä kohti johdetun viherlipeämäärän tarvittavan muutoksen ja/ tai viherlipeän TTA-arvon tarvittavan muutoksen laskemiseen mainittujen lisäysmäärien tai TTA-arvon säätöä ajatellen.
10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että johtokyvyn mittaus kaustisoinnin tapahduttua suoritetaan itse kalkinsammuttimessa tai tämän poisto-osassa ja/ tai yhdessä tai useammassa seuraavista kaustisaattoreista (3, 4, 5) tai näiden poistojohdoissa ja/ tai selkeytetyssä valkolipeässä.

Patentkrav

1. Förfarande för styrning av kausticeringsprocessen i kausticeringsdelen av sulfatprocessen och därmed sammansättningen hos vitluten, som användes vid beredning av kokluten till användning i sulfatprocessen, vid vilket förfarande vitlutens elektriska ledningsförmåga mätes, sedan kausticeringen har skett, kännetecknat av att man vidare mäter grönlutens elektriska ledningsförmåga, innan kausticeringen har ägt rum, och att ledningsförmågemätningarna användes för beräkning av de karakteristiska talvärden för vitlutens sammansättning, om betingar en styrning av kausticeringsprocessen.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att man bestämmer TTA-värdet (totalt titrerbart alkali), företrädesvis genom mätning av grönlutens densitet eller absorption av en gammastrålning.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, kännetecknat av att man med hjälp av kemisk analys av grönluten och vitluten bestämmer de för produktionsanläggningen karakteristiska storheterna, företrädesvis x och y , där x är förhållandet mellan innehållet av Na_2S och Na_2CO_3 i grönluten, bådadera räknade såsom g NaOH per liter, och y är förhållandet mellan innehållet av Na_2S i vitluten, räknat såsom g NaOH per liter, och TTA.

4. Förfarande enligt patentkravet 2 eller 3, kännetecknat av att man på grundval av mätningarna beräknar karbonatomsättningen, grönlutens innehåll av Na_2CO_3 , vitlutens innehåll av NaOH, karbonatomsättningsgraden, vitlutens kausticeringsgrad, vitlutens sulfiditet, vitlutens innehåll av aktivt alkali och/eller vitlutens innehåll av effektivt alkali och styr vitlutens sammansättning på grundval härav.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, kännetecknat av att vitlutens sammansättning styrs genom reglering av mängden bränd kalk, som inleds i kalksläckaren (2).

6. Förfarande enligt patentkravet 4 eller 5, känn tecknat av att vitlutens sammansättning styres genom reglering av mängden grönlut, som inledes i kalksläckaren.

7. Förfarande enligt patentkravet 4, 5 eller 6, kännetecknat av att vitlutens sammansättning styres genom reglering av grönlutens koncentration (TTA-värdet).

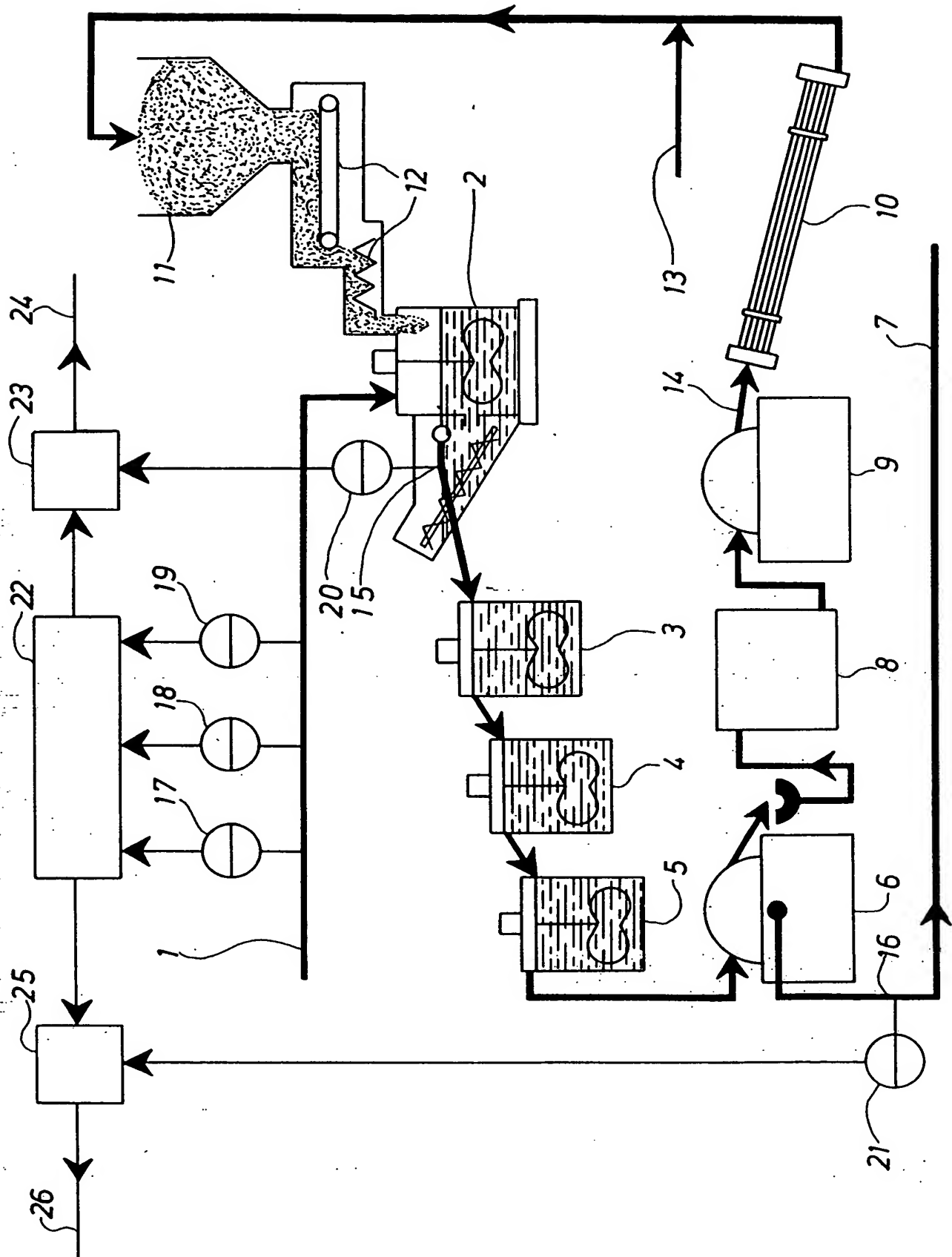
8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, kännetecknat av att en liten delström av grönluten uttages och leds till en med kalksläckaren (2) analogt bildad mätbehållare med omröring, så att volymförhållandet mellan kalksläckaren och mätbehållaren är detsamma som förhållandet mellan de respektive därtill ledda grönlutsmängderna, varjämte ledningsförmågemätning och/eller en TTA-bestämning företages på ett motsvarande ställe i mätbehållaren som i kalksläckaren.

9. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, kännetecknat av att en databehandlingsanläggning användes för "on-line"-registrering av mätvärdena för beräkning av det fordrade ändringen av tillsatsmängden per tidsenhet av bränd kalk till kalksläckaren och/eller den fordrade ändringen av tillledningsmängden grönlut per tidsenhet till kalksläckaren och/eller den fordrade ändringen av grönlutens TTA-värde med hänsyn till styrning av angivna tillförselmängder eller TTA-värdet.

10. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, kännetecknat av att en ledningsförmågemätningen efter kausticerings genomförande företages i själva kalksläckaren eller i dennas utloppsdel och/eller i en eller flera av efterföljande kausticerare (3, 4, 5) eller deras utloppsledningar och/eller i den klarnade vitluten.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 236 960 (D 21 C 11/04).



THIS PAGE BLANK (USPTO)